

STRIPPING AGENT COMPOSITION

Patent Number: JP62049355
 Publication date: 1987-03-04
 Inventor(s): SUGITA MASARU
 Applicant(s): NAGASE SANGYO KK
 Requested Patent: JP62049355
 Application Number: JP19850176662 19850810
 Priority Number(s):
 IPC Classification: G03C11/00; G03F7/00; H01L21/30
 EC Classification:
 Equivalents: JP1885819C, JP6012455B

Abstract

PURPOSE: To enable rapid stripping and retention of stripping action for a long time by using a composition consisting of specified ethylene oxide adduct of alkanol amine or polyalkylene-polyamine, a specified sulfone compound, and a specified glycol monoalkylether.

CONSTITUTION: The stripping agent composition consists of 10-50pts.wt. of the ethylene oxide adduct of alkanolamine represented by the formula: $H_3-nN[(CH_2)mOH]_n$ or polyalkylene-polyamine represented by the formula: $H_2 N[(CH_2)_xNH]_yH$; 1-20pts.wt. of the sulfone compound represented by the formula: $R<1>SO_2-R<2>$; and 30-89pts.wt. of glycol monoalkyl ether represented by the formula: $HO-(C_2H_4O)_p-R$. This stripping agent composition is brought into contact with a photoresist film attached to an inorganic substrate, usually, at a temperature of 40-90 deg.C, preferably, 60-80 deg.C, then washed with water, and dried, thus permitting the substrate perfectly stripped of the photoresist film to be obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-49355

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月4日

G 03 C 11/00

7267-2H

G 03 F 7/00

F-7124-2H

H 01 L 21/30

Z-7376-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 剥離剤組成物

⑮ 特 願 昭60-176662

⑯ 出 願 昭60(1985)8月10日

⑰ 発 明 者 杉 田 勝 東京都中央区日本橋小舟町5-1 長瀬産業株式会社内

⑱ 出 願 人 長瀬産業株式会社 大阪市西区新町1丁目1番17号

⑲ 代 理 人 弁理士 牧野 逸郎

明 細 書

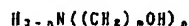
1. 発明の名称

剥離剤組成物

2. 特許請求の範囲

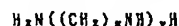
(1) 無機性基体上に形成されたフォトレジスト膜を剥離するための剥離剤組成物において、

(a) 一般式



(但し、mは2又は3の数を示し、nは1、2又は3の数を示す。)

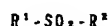
で表わされるアルカノールアミン、又は一般式



(但し、xは2又は3の数を示し、yは2、3又は4の数を示す。)

で表わされるポリアルキレンポリアミンのエチレンオキサイド付加物10～50重量%、

(b) 一般式



(但し、R¹及びR²はそれぞれ独立に炭素数1又は2のアルキル基、又は相互に結合して形

成する炭素数4又は5の環状アルキレン基を示す。)

で表わされるスルホン化合物1～20重量%、及び

(c) 一般式



(但し、Rは炭素数1～5のアルキル基を示し、pは1、2又は3の数を示す。)

で表わされるグリコールモノアルキルエーテル30～89重量%

とからなる剥離剤組成物。

(2) アルカノールアミン化合物がモノ、ジ及び/又はトリエタノールアミンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の剥離剤組成物。

(3) スルホン化合物がジメチルスルホン又はスルホランであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の剥離剤組成物。

(4) グリコールモノアルキルエーテルがジエチレングリコールモノブチルエーテルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の剥離剤組成物。

物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は無機性基体上に形成されたフォトレジスト膜を剥離するための剥離剤組成物に関する。

(従来の技術)

半導体や集積回路は、無機性基体上にフォトレジストを塗布し、露光させ、現像して、フォトレジスト膜を形成し、次いで、エッチングや選択的拡散等の所要の微細加工を施した後、上記フォトレジスト膜を基体から剥離除去することによって製造される。

一般に、上記フォトレジストには、露光によって可溶化するポジ型と、露光によって不溶化するネガ型とがあり、ポジ型としては、例えば、代表的にはフェノール・ホルムアルデヒド樹脂と光増感剤とからなるフォトレジストが知られており、ネガ型としては、樹脂成分としてポリケイ酸ビニルや環化ゴムを含有するフォトレジストが知られている。

フォトレジスト膜のポストベーク温度が高められ、或いはプレベーク又はポストベーク後に遠紫外線を照射して、フォトレジスト膜がより高度に硬化される傾向にあり、このようなフォトレジスト膜に対しては、上記剥離剤組成物の剥離速度は小さい。更に、LSI、VLSI等のように素子の集積度が高まるにつれて、フォトレジスト膜形成後の基体をプラズマエッチング、リアクティブ・イオン・エッチング(RIE処理)、イオン注入等の加工技術によって、一層微細且つ高度に加工することが一般化しつつあるが、このような加工の場合、処理される基体の近傍のフォトレジスト膜は高温の熱履歴を受けて変質し、上記の剥離剤組成物を含め、従来の剥離剤組成物によれば、このように熱履歴を受けたフォトレジスト膜は容易に且つ短時間に剥離されない。

(発明の目的)

本発明は、かかる問題を解決するためになされたものであつて、フェノール系化合物や塩素系有機溶剤を含有せず、フォトレジスト膜の剥離速度

このようにポジ型及びネガ型に応じて、無機性基体上にフォトレジスト膜を形成し、微細加工を施した後にこのフォトレジスト膜を剥離除去するための剥離剤組成物は、従来、一般にフェノール又はその誘導体と、塩素系有機溶剤を含有しており、この剥離剤組成物は、フォトレジスト膜の剥離性にすぐれるのみならず、金属からなる基体に対して実質的に腐食性がないために、従来、広く使用されている。しかし、かかる剥離剤組成物は、フェノール系化合物や塩素系有機溶剤を含有するために毒性が指摘されており、また、その廃水処理にも問題を有する。

このような問題を解決するために、既に特開昭59-49538号公報には、ジメチルアセトアミド又はジメチルホルムアミド、スルホラン及びジエチレングリコールモノアルキルエーテルからなる非フェノール系、非塩素系の剥離剤組成物が提案されている。

しかし、近年においては、フォトレジスト膜形成後の基体の加工精度を高めるために、現像後の

が大きく、且つ、作業性及び安全性にすぐれ、また、基体に対しても実質的に腐食性をもたないと共に、上記のようにより高度に硬化されたフォトレジスト膜や、基体の微細加工によって熱履歴を受けたフォトレジスト膜をも容易に且つ速やかに剥離し得、更に、剥離力が長期間にわたる使用によつても保持される剥離剤組成物を提供することを目的とする。

(発明の構成)

本発明は、無機性基体上に形成されたフォトレジスト膜を剥離するための剥離剤組成物において、

(a) 一般式



(但し、mは2又は3の数を示し、nは1、2又は3の数を示す。)

で表わされるアルカノールアミン、又は一般式

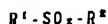


(但し、xは2又は3の数を示し、yは2、3又は4の数を示す。)

で表わされるポリアルキレンポリアミンのエチ

レンオキサイド付加物 10～50 重量%、

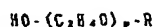
(b) 一般式



(但し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 又は 2 のアルキル基、又は相互に結合して形成する炭素数 4 又は 5 の環状アルキレン基を示す。)

で表わされるスルホン化合物 1～20 重量%、及び

(c) 一般式



(但し、 R は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 p は 1、2 又は 3 の数を示す。)

で表わされるグリコールモノアルキルエーテル 30～89 重量%

とからなることを特徴とする。

本発明において、無機性基体とは、二酸化ケイ素、ケイ素、サファイア、ケイ素被膜を有するケイ素、窒化ケイ素、ガリウムヒ素（ヒ化ガリウム）、ガリウム-ガドリウム-ガーネット（GG

G）、酸化クロム被膜を有する二酸化ケイ素、ニッケル、クロム及びアルミニウムのような導電性金属被膜を有するこれら無機性基体を含む。

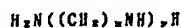
本発明による剥離剤組成物は、特にポジ型フォトリソ膜の剥離に好適であり、かかるポジ型フォトリソ膜としては、例えば、重合体成分としてフェノール・ホルムアルデヒド樹脂を含有するフォトリソ膜を挙げることができる。

本発明による剥離剤組成物は、一般式



(但し、 m は 2 又は 3 の数を示し、 n は 1、2 又は 3 の数を示す。)

で表わされるアルカノールアミン、又は一般式



(但し、 x は 2 又は 3 の数を示し、 y は 2、3 又は 4 の数を示す。)

で表わされるポリアルキレンポリアミンのエチレンオキサイド付加物を剥離剤組成物に基づいて 10～50 重量%、好ましくは 20～40 重量%の範囲で含有する。

上記アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、又はこれらの混合物が用いられる。また、上記ポリアルキレンポリアミンのエチレンオキサイド付加物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、プロピレンジアミン等のエチレンオキサイド付加物、又はこれらの混合物が用いられる。上記したアルカノールアミン及びポリアルキレンポリアミンのエチレンオキサイド付加物のなかでは、特に、モノエタノールアミンが好ましく用いられる。

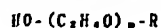
本発明による剥離剤組成物は、上記アルカノールアミン又はポリアルキレンポリアミンのエチレンオキサイド付加物と共に、一般式



(但し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 又は 2 のアルキル基、又は相互に結合して形成す

る炭素数 4 又は 5 の環状アルキレン基を示す。) で表わされるスルホン化合物を剥離剤組成物に基づいて 1～20 重量%、好ましくは 2～15 重量%の範囲で含有する。かかるスルホン化合物の具体例としては、例えば、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン（テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド）等を挙げることができるが、特に、スルホランが好ましく用いられる。

更に、本発明による剥離剤組成物は、一般式



(但し、 R は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 p は 1、2 又は 3 の数を示す。)

で表わされるグリコールモノアルキルエーテルを剥離剤組成物に基づいて 30～89 重量%、好ましくは 45～78 重量%の範囲で含有する。かかるグリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリ

コールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等を挙げることができるが、特に、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましく用いられる。

本発明による特に好ましい剥離剤組成物は、モノエタノールアミン約30重量%、スルホラン約10重量%及びジエチレングリコールモノブチルエーテル約60重量%からなる。

本発明による剥離剤組成物は、通常、40～90℃の温度、好ましくは60～80℃の温度にて、無機性基体上のフォトレジスト膜に接触させた後、基体を水濯ぎし、乾燥させるのみにて、フォトレジスト膜が完全に剥離された基体を得ることができる。しかし、必要に応じて、基体を先ずメタノール、イソプロパノール等の低級アルコールで洗浄し、次いで、水洗してもよい。

(発明の効果)

以上のように、本発明による剥離剤組成物は、所定のアルカノールアミン又はポリアルキレンポリアミンのエチレンオキサイド付加物、スルホン

化合物及びグリコールモノアルキルエーテルを含有し、フェノール類及び塩素系有機溶剤を含有しているので、安全性及び作業性にすぐれると共に、これら各成分の相乗効果によつて、フォトレジスト膜の剥離性に著しくすぐれ、従来の無機性基体上のフォトレジスト膜は勿論、前記したように高温にてポストバークされたフォトレジスト膜、遠紫外線照射によつて高度に硬化されたフォトレジスト膜のほか、基体のプラズマエッチング、RIE処理、イオン注入処理等による高度加工によつて熱履歴を受けて変質したフォトレジスト膜をも、比較的低温での処理によつて速やかに且つ容易に剥離することができる。更に、基体及び金属のいずれに対しても実質的に腐食性を有しない。

また、本発明の剥離剤組成物によれば、フォトレジスト膜の剥離後のリンス工程において、芳香族炭化水素やハロゲン化炭化水素のような溶剤を使用する必要がなく、廃水処理も容易である。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明による剥離剤組成

物を説明する。

実施例 1

水蒸気酸化により表面に二酸化ケイ素膜を形成したシリコンウエハー上に、表に示す市販ポジ型フォトレジストをスピナーにて厚み1.5μmに塗布し、95℃の温度で30分間プレバークし、紫外線照射し、更に、140℃又は180℃の温度で30分間ポストバークしてフォトレジスト膜を形成した。

次に、これらフォトレジスト膜を本発明による剥離剤組成物1に温度75℃にて浸漬した後、メタノールで洗浄し、この後、水濯ぎし、赤外線照射して乾燥させた後、基体上の残存フォトレジストの有無を基体に単色光を照射し、又は400～800倍の光学顕微鏡にて観察することにより、フォトレジストの剥離速度を求めた。結果を表に示す。

また、比較のために、次の剥離剤組成物2～4を調製し、上記と同様にして、フォトレジスト膜の剥離速度を求めた。結果を併せて表に示す。

フォトレジスト	プレバーク条件	ポストバーク条件	剥離剤組成物			
			1	2	3	4
KPR820 ¹⁾	95℃×30分	140℃×30分	1.2	0.7	0.9	0.9
OPR800 ²⁾			1.2	0.7	0.9	0.9
AZ1350 ³⁾			1.2	0.7	0.9	0.9
KPR820	95℃×30分	180℃×30分	1.2	0.7	0.9	0.9
OPR800			1.2	0.7	0.9	0.9
AZ1350			1.2	0.7	0.9	0.9

(注) 1) コダック社製

2) 東京化成工業株式会社

3) シップブレイ社製

剥離剤組成物 1

モノエタノールアミン	30重量%
スルホラン	10重量%
ジエチレングリコールモノブチル エーテル	60重量%

剥離剤組成物 2

モノエタノールアミン	30重量%
ジエチレングリコールモノブチル エーテル	70重量%

剥離剤組成物 3

ジメチルホルムアミド	60重量%
スルホラン	30重量%
ジエチレングリコールモノブチル エーテル	10重量%

剥離剤組成物 4

ジメチルアセトアミド	70重量%
スルホラン	20重量%
ジエチレングリコールモノブチル エーテル	10重量%

また、上記剥離剤組成物 1 の 75℃におけるア

ルミニウムに対する腐食速度は1A/分以下であつた。

実施例 2

実施例 1 と同じシリコンウエハー上にポジ型フ
ォトレジスト KPR 820、OFPR 800 (東
京応化工業製) 又は AZ 1350 (シツプレイ
社製) を塗布し、プレベーク及びポストベークの
工程を経て、厚み約 1 μm のフォトレジスト膜を
形成し、更に、このフォトレジスト膜に次の処理
を施した。

処理 1 イオン注入処理

イオン源ヒ素イオン、イオン密度 10^{13}
イオン/cm²、加速エネルギー 150 KeV
にてイオン注入処理した。

処理 2 RIE 処理

エッチングガスとして塩素、塩化ホウ素
(BCl₃) 又はテトラフルオロメタン
を用いて RIE 処理後、アフター・コロ
ージョン処理した。

これらのフォトレジスト膜を前記剥離剤組成物

1 中に 75～80℃の温度で 10 分間浸漬したと
ころ、フォトレジスト膜が完全に剥離されること
が確認された。

特許出願人 長湖産業株式会社
代理人 弁理士 牧 野 逸 郎

手 続 補 正 書 (自発)

昭和 61 年 9 月 18 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 60 年特許願第 176662 号

2. 発明の名称

剥離剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市西区新町 1 丁目 1 番 17 号

名 称 長湖産業株式会社

4. 代 理 人

住 所 大阪市西区新町 1 丁目 8 番 3 号

新町七福ビル

氏 名 弁理士 (7912) 牧 野 逸 郎

〒 550 電話 (06) 531-4181

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

(発送日 昭和 年 月 日)

6. 補正により増加する発明の数

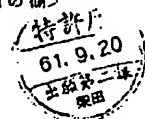
7. 補正の対象 代理権を証明する書面及び明細

発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

方式
第 2 号

規



補 正 の 内 容

- (1) 明細書第13頁第6行の「プレベークレ」を「プレベークし」と修正する。
- (2) 明細書第14頁の表を次のように修正する。

第 1 表

フォトレジスト	プレベーク条件	ポストベーク条件	剥離速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)			
			1	2	3	4
KPR 820 ¹⁾	95℃×30分	140℃×30分	1.2	0.7	0.9	0.9
OPFR 800 ²⁾			1.2	0.7	0.9	0.9
AZ 1350 ³⁾			1.2	0.7	0.9	0.9
KPR 820	95℃×30分	180℃×30分	1.2	0.7	0.9	0.9
OPFR 800			1.2	0.7	0.9	0.9
AZ 1350			1.2	0.7	0.9	0.9

(注) 1) コダック社製

2) 東京応化工業社製

3) シツブレイ社製

- (3) 明細書第17頁第3行の次に以下を加入する。
- 記

実施例 3

実施例1と同じシリコンウエハー上にポジ型フォトレジストKPR 820又はOPFR 800を塗布し、プレベーク及び150℃で30分間加熱するポストベークの工程を経て、厚み約1.5 μm のフォトレジスト膜を形成し、更に、このフォトレジスト膜に第2表に示すように、所定のエッチングガスを用いて50W、10分の条件下でRIE処理した。

次に、これらフォトレジスト膜を本発明による前記剥離剤組成物2若しくは3、又はオージクロロベンゼン、パークロロエチレン、フェノール及びアルキルベンゼンスルホン酸を主成分とする従来より知られている剥離剤J-100（長瀬産業製）中に所定時間浸漬した後、所定の後処理を施し、乾燥させた。この後、実施例1と同様にして基体上のフォトレジスト膜の残存厚さを測定して、フォトレジスト膜の剥離速度を調べた。剥離

剤組成物中への浸漬温度は、本発明による剥離剤組成物の場合は85℃、J-100の場合は110℃とした。結果を第2表に示す。

尚、上記後処理は、本発明による剥離剤組成物を用いた場合は、常温にて超純水でリンスした後、赤外線にて加熱乾燥させ、J-100を用いた場合は、トリクレン中で煮沸した後、常温でインプロビルアルコール、次いで超純水でリンスした後、赤外線にて加熱乾燥させた。

第 2 表

フोटレジスト	R I Eガス	刻 蝕 速 度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)		
		剥離剤組成物 2	剥離剤組成物 3	J-100
KPR 820	CHF_3 及び O_2	0.5	0.75	0.25
KPR 820	BCl_3 , SiCl_4 及び Cl_2	0.75	2	1.5
OPPR 800	CHF_3 及び O_2	1.5	1.5	0.5
OPPR 800	BCl_3 , SiCl_4 及び Cl_2	1.5	3	1.5